

La tecnología Láser aplicada a los procesos de conservación y restauración de objetos metálicos arqueológicos

Joaquín Barrio Martín

Servicio de Conservación, Restauración y Estudios Científicos del Patrimonio Arqueológico (SECYR).
Departamento de Prehistoria y Arqueología. Universidad Autónoma de Madrid.
joaquin.barrio@uam.es

Profesor Titular en el Departamento de Prehistoria y Arqueología de la UAM (en la actualidad Acreditado como Catedrático de Universidad) y restaurador de BBCC Arqueológicos. Imparte docencia en curso de Grado y Postgrado (Máster y Doctorado) de materias relacionadas con la Conservación y Restauración del Patrimonio Arqueológico. Así mismo, la investigación en dirección de Proyectos de i + D está centrada con preferencia tanto en los Objetos Metálicos como en los Yacimientos Arqueológicos.

Resumen:

Los objetos que integran el Patrimonio Arqueológico Metálico son un legado fundamental para el estudio de las civilizaciones y culturas del pasado, especialmente de las más antiguas, ya que se constituyen en un claro exponente de su nivel tecnológico, y por ello, del nivel de desarrollo de estas sociedades. Estos metales recuperados en contextos arqueológicos presentan un tipo de corrosión peculiar que es originada por su enterramiento en suelos agresivos. La restauración que con urgencia precisa la mayoría de estas piezas ha sido realizada habitualmente con los métodos de intervención tradicionales, que aun siendo válidos, no han resultado efectivos en muchos casos para preservar las superficies originales. Por ello, en los últimos años se ha planteado hacer uso de tecnologías de vanguardia como el Láser que vengán a complementar los procedimientos tradicionales, ofreciendo soluciones a los problemas de conservación de los metales arqueológicos.

En definitiva, las técnicas láser, utilizadas con éxito desde hace casi veinte años en la restauración de obras en piedra, pueden ser una alternativa eficaz a estos métodos tradicionales. La experiencia es escasa en metales arqueológicos, por ello estos buenos resultados exigen una mayor investigación para valorar con acierto las posibilidades y beneficios de esta nueva tecnología de la restauración del Patrimonio Arqueológico Metálico.

Palabras clave:

Restauración, Patrimonio Arqueológico, metales, láser, tecnologías.

Abstract:

Archaeological metallic objects are part of the Archaeological Heritage and constitute an essential legacy for the study of ancient cultures and civilizations. Metallic objects are fundamental for the research of the most ancient cultures, as they stand as the best representative of both their technological and social development. These metallic objects are recovered from archaeological contexts and present a particular kind of corrosion, due to their burial into aggressive soils. Most frequently, they are submitted to urgent conservation treatments, performed employing traditional methods. Although valid, these methods are not always effective and sometimes fail to preserve the original surface of the objects. This is the reason why avant-garde technologies, such as laser, are becoming a complement to traditional conservation methods, as they can solve the conservation problems of archaeological metals.

Laser techniques have been employed on stone objects for the last 20 years, and can become an effective alternative to traditional methods. Laser has been scarcely employed on archaeological metals. Further research is required to evaluate the promising results presented here, and to consider the potential of these new technologies applied to the conservation of Archaeological Metallic Heritage.

Key words:

Conservation, Archaeological Heritage, metals, laser, technologies.

Introducción y consideraciones previas

Es mi interés presentar en estas páginas un trabajo recopilatorio de las experiencias que en estos últimos años hemos realizado bajo mi dirección los integrantes del Grupo de Investigación del SECYR en la UAM, y que en la actualidad se ha consolidado en un Proyecto de i + D¹. En modo alguno deseo centrar el texto en las bases científico-técnicas que sustentan a esta tecnología Láser, pues sería pretencioso por mi parte sin contar con una formación básica como físico o como ingeniero. Es, por ello, mi objetivo referirme sólo a la aplicación

que de esta técnica y de estos equipos hemos hecho los profesionales de la restauración que trabajamos en el mencionado Laboratorio, y que en buena medida, como no podía ser de otro modo, ya han sido presentados y publicados en congresos, foros y revistas especializadas a lo largo de estos últimos años (BARRIO *et alii*. 2004; 2005a; 2005b; 2006; 2008; 2009; CHAMÓN *et alii*, 2007, 2008; 2010, etc. Se trataría, así pues, de hacer una valoración general de estos resultados.

De entrada, es necesario mencionar, aunque brevemente, los antecedentes que ha tenido la aplicación del Láser al Patrimonio Metálico. Los primeros trabajos en el campo de la restauración de obras de arte y antigüedades aparecen en los años setenta principalmente centrados en la publicación de limpiezas pétreas de edificios u conjuntos arquitectónicos muy afectados por la contaminación atmosférica, y como alternativa a limpiezas mecánicas muy agresivas. El precursor más reconocido de la aplicación Láser a los objetos patrimoniales ha sido John Asmus, quien por primera vez utiliza esta tecnología para limpiar la fachada de mármol de la Catedral de San Marcos. Incluso a finales de esta década publica el primer artículo de limpieza con Láser sobre metales, probando la eliminación de carbonatos en plomos y bronces (Asmus 1978). Durante esos años la utilización del Láser quedó centrada en su uso casi exclusivo en los bienes arquitectónicos o escultóricos hechos en distintos tipos de piedra, desde las calizas a los mármoles; y por tanto, la investigación mayoritaria quedó restringida a este importante sector patrimonial.

En consecuencia, el Láser ha suscitado innumerables estudios teóricos y aplicados, y por tanto, la bibliografía internacional es mucha para objetos pétreos, si bien su aplicación en Patrimonio Metálico no fue más que una curiosidad (DEBLIN y MIN 1991) hasta mediados de los años noventa, momento en el que la tecnología Láser estuvo suficientemente desarrollada para dar resultados prometedores en su aplicación en muchos campos, entre ellos, la conservación y restauración de metales artísticos o arqueológicos (KEARS *et alii*. 1997; 1998; COOPER, 1998). Quizás sea justo reconocer la excelente intervención en las placas de bronce sobredorado de las Puertas del Paraíso de L. Ghiberti, efectuada por el equipo encabezado por S. Siano en Florencia, como el impulso más importante para pasar del uso habitual en restauración de fachadas y esculturas de piedra a la limpieza de obras metálicas (SIANO *et alii*. 2003; MATTEINI *et alii*. 2003).

Desde entonces hasta hoy los progresos y el interés por aplicar esta técnica de restauración a los metales han ido en crescendo, aunque las experiencias con objetos reales de metales arqueológicos siguen siendo muy pocas (PINI *et alii*. 2000; SALAMBENI *et alii*. 2003). Como podrá comprobarse en estas referencias no existe una amplia literatura científica internacional centrada en metales arqueológicos, pero los trabajos publicados desde el año 2000 dan resultados prometedores (PASQUINUCCI *et alii*. 2001; ABRAHAM *et alii*. 2001; DICKMAN *et alii*. 2001 y 2005; KOH y SÁRADY 2003; KOH 2006; KORENBERG *et alii* 2007). Este aumento progresivo generado por la comunidad científica en esta década del XXI revela una utilidad práctica del Láser como herramienta para la intervención sobre metales arqueológicos, y el interés creciente que este campo de la restauración está teniendo entre algunos grupos internacionales de investigación. Por tanto, creo que el trabajo experimental sobre la aplicación de la tecnología a materiales metálicos del Patrimonio Arqueológico se encuentra en una línea de vanguardia, innovadora, pero con necesidad de profundizar en su mejor conocimiento.

Principios de restauración en metales arqueológicos y nuevas tecnologías

Conviene asimismo hacer un pequeño inciso sobre los principios profesionales que deben guiar las restauraciones sobre metales arqueológicos con esta nueva tecnología. A pesar de que las Cartas y Documentos deontológicos de Restauración apenas hacen alguna consideración concreta sobre la intervención en metales arqueológicos, de su lectura detenida se pueden entresacar algunos principios generales que han de guiar y han guiado nuestra actuación.

Una anotación de contenido demasiado general referida a la restauración de los metales arqueológicos es la que se recoge tanto en la *Carta del Restauro de Roma de 1972* como en la *Carta de Restauro de 1987* (Anexo A dedicado a la salvaguardia y restauración de Antigüedades) en estos términos: "(...)Se impone una delicadeza especial al recoger objetos o fragmentos de metal, sobre todo si están oxidados, recurriendo, además a sistemas de consolidación, también a soportes adecuados cuando sea necesario(...)" Este es, por tanto, el único texto que hace alguna alusión a los metales arqueológicos.

La utilización de una nueva tecnología innovadora como el Láser en un campo tan delicado como el de la conservación y restauración de los metales de procedencia arqueológica, que como se ha visto en líneas precedentes aún no cuenta con una experiencia consolidada, también debe tener el sustento de los principios deonto-

lógicos más actuales. Al surgir como tal investigación aplicada, se ha regido en su desarrollo por hacer un uso constante del apoyo de las ciencias analíticas y experimentales. Este es un criterio ya apuntado en la *Carta de Atenas de 1931* y recogido más explícitamente en la *Carta de Venecia de 1964* al promover la solicitud de “(...) el apoyo de las ciencias y las técnicas para colaborar y cumplir perfectamente con el cometido final de la conservación (...)” (Artº2). Un criterio de actuación que con el paso del tiempo se ha hecho más manifiesto, conduciendo la tarea de conservación y restauración hacia una actividad multidisciplinar.

También a este mismo respecto en la Carta de Cracovia (punto 10) se dice: “(...) Las técnicas de conservación o protección deben estar estrictamente vinculadas a la investigación pluridisciplinar científica sobre materiales y tecnologías usadas(...) Cualquier material y tecnología nuevos deben ser probados rigurosamente, comparados y adecuados a la necesidad real de la conservación (...)”. Como se pone de manifiesto en este último párrafo de la última Carta de Restauración en la actualidad está perfectamente justificado el uso de tecnologías de vanguardia como el Láser, siempre que se acompañen de estudios arqueométricos que vayan convalidando la aplicabilidad de la técnica y su aportación positiva a las tareas de la conservación en la resolución de los problemas junto a los métodos tradicionales.

En la restauración de materiales arqueológicos metálicos, un criterio aceptado en la deontología internacional, quizás el de mayor transcendencia, es la recuperación de la superficie original y el mantenimiento de su pátina. Así pues, la intervención restauradora de estos objetos, generalmente muy afectados por un grave deterioro (nos acogemos a la denominación de las cuatro zonas de corrosión propuesta por CHITTY *et alii.* 2005), debe realizar la eliminación de las tierras del propio contenedor del suelo (SOIL, S.) y de la mezcla de óxidos y tierras que forman el estrato más externo de los productos de alteración (*Transformed Medium*, TM), para dejar a la vista la capa más densa (*Dense product layer*, DPL) que integran mayoritariamente una mezcla de óxidos, hidróxidos y carbonatos (ghoetita, magnetita y maghemita en el caso de los hierros) suficientemente densos para evitar la difusión de oxígeno (estabilidad frente a la corrosión) donde es posible que encontremos todo lo que se conserva de la forma original del objeto, y por ende, su pátina, pero sin llegar y dejar a la vista el núcleo metálico (Metal, M). Es verdad que a grandes rasgos la forma se mantiene en estos objetos pero sabiendo que la corrosión y la mineralización añadida suelen llevar aparejado un aumento ligero en dimensiones o una pérdida de materia, según los casos, en la estructura metálica que compone la pieza, como se constata en este cuchillo recién llegado al SECYR².

Consecuentemente en el trabajo con el Láser ha primado en todo momento el respeto de la autenticidad de las piezas metálicas. Viene ya recogido en la introducción a la *Carta de Venecia de 1964*, y se hacen referencias a su importancia en el resto de las Cartas de Restauro. Sin embargo, es en la *Carta de Cracovia de 2000* (punto 6) donde se confiere a este principio una importancia destacable, estando incluido en el apartado de Definiciones. A partir de su lectura, esta autenticidad podríamos definirla como la cualificación sustancial de la obra derivada de la suma de las características intrínsecas y propias de dicho bien cultural, tanto materiales como inma-



Arriba. Fotografía de la hoja de un cuchillo de hierro medieval antes de su restauración, presenta la espesa capa de productos de corrosión del hierro mezclados con las tierras del contenedor geológico del yacimiento.

teriales, que han sido determinadas como resultado de las transformaciones ocurridas en el tiempo. Por tanto, la autenticidad debe reconocerse tanto del contenido material como del inmaterial de la pieza (en la materia física constituyente y en el contenido histórico representado). Este rasgo que protege el principio mencionado parece imprescindible en los bienes del Patrimonio Arqueológico Metálico, quizás porque la autenticidad es la referencia más obligada y necesaria para los elementos pertenecientes a las denominadas culturas antiguas.

Así, el respeto a esta identidad auténtica es una de las premisas fundamentales en las actuaciones englobadas en el proceso de conservación/ restauración también, y sobre todo, con las nuevas herramientas tecnológicas. Esta actitud es hoy preferente a la hora de intervenir, aún siendo conscientes que toda intervención sobre metales arqueológicos, dado su deficiente estado de conservación, lleva aparejada una cierta dosis de pérdida o modificación de esa autenticidad. Personalmente creo que es el Láser la técnica que mejor puede preservar estas condiciones de autenticidad en muchos de estos objetos.

Parece lógico que se debía de plantear el criterio general de mínima intervención que prima en la conservación moderna. Así pues, el proceso de intervención debe ser el mínimo exigible, con el objetivo primordial de la estabilización de las piezas doradas y la garantía de permanencia de éstas en el futuro. Quizás siga siendo muy útil la premisa “restauración en función de la conservación”, siempre privilegiando los aspectos preventivos antes que curativos, y ya expresada en su momento con claridad en las teorías brandianas. También la última Carta (Cracovia 2000) cuando se refiere a este criterio general lo hace con expresa mención en los términos siguientes: “(...) los trabajos de conservación de hallazgos arqueológicos deben basarse en el principio de mínima intervención (...)”. (Punto 5).

En consecuencia con este principio, la aplicación del Láser en un tratamiento se ha abandonado cuando se consiguen los objetivos de recuperar la materia física y las cualidades culturales de las piezas, o siempre que en la fase de prueba se hayan detectado efectos nocivos sobre el objeto, en especial en aquellos que llevan capas de oro.

Sin embargo, este principio debe de acomodarse al de recuperación de la legibilidad, esto es, la recuperación de la entidad de las piezas mediante el descubrimiento de sus superficies originales que hayan podido quedar en los distintos metales tratados. En el caso de objetos como los cobre dorados, su legibilidad sólo es posible si se efectúa una retirada completa de los productos de deterioro que se han acumulado en la superficie y que ocultan el oro; sin embargo, cuando peligraba la pérdida de esta capa por la extrema resistencia de los productos cubrientes, se ha optado por mantener éstos a sabiendas que la definida legibilidad queda reducida parcialmente.

Metodología en la aplicación de la técnica Láser en metales arqueológicos

El protocolo habitual que hemos seguido en las intervenciones de estos metales arqueológicos es realizar un reconocimiento óptico y una inspección radiológica para conocer con el mayor detalle posible el estado de conservación de la superficie y de la estructura interna de cada pieza. Hasta hoy sigue siendo la limpieza mecánica el procedimiento de trabajo más utilizado y extendido entre los restauradores de Patrimonio Metálico, haciendo uso de distintas herramientas: bisturí, microtornos, microchorros de áridos, etc.; en razón de que se les ha venido asignando una capacidad de control y una inocuidad en la recuperación de metales muy deteriorados. Otros métodos de limpieza como las espátulas ultrasónicas, las cubetas de ultrasonidos, las técnicas químicas y electroquímicas etc., han complementado, aunque en una medida más minoritaria, los sistemas de restauración de estos objetos.

Tomando, pues, como base los procedimientos de limpieza mecánica o aquéllos que necesitan ejercer alguna presión y vibración, funcionan retirando los productos de alteración exterior con un grado mayor o menor de precisión hasta llegar a esa capa más estable (DPL), que por criterio debe de preservarse obligatoriamente. Estos métodos de trabajo funcionan bien en muchos objetos, al permitir controlar permanentemente el resultado, pero presentan las siguientes desventajas:

- En objetos frágiles a causa de la profunda mineralización o sin núcleo metálico, la presión mecánica puede fracturar el objeto o ayudar a que progrese alguna grieta ya nucleada en el interior del objeto llegando a la rotura del mismo.
- En objetos cuya superficie es fundamental para su valoración arqueohistórica o los metales que las componen son muy blandos (monedas, plomos epigráficos, objetos dorados o plateados, nielados, etc.) la limpieza mecánica, aun siendo cuidadosa y efectuándola bajo binocular, puede dañarla en forma de rayado o deterioro, produciendo un pobre efecto estético e incluso llegando a obstaculizar el estudio del objeto por parte de los arqueólogos.

- En ciertas ocasiones (como en el uso de microtornos) el perfil en la superficie original de la DPL obtenido depende bastante de la pericia, intuición o experiencia del restaurador, ya que es casi inevitable perder parte de su contorno. Es indudable que ello puede llegar a producir un falseamiento de la superficie original que aún se conserve en el objeto metálico. Así lo podremos comprobar en un ejemplo que presentaremos posteriormente.

Parece lógico y razonable valorar el uso de técnicas alternativas cuando los sistemas tradicionales mecánicos/manuales u otros de mayor agresividad se manifiestan inadecuados o incapaces de resolver al completo la limpieza de los objetos metálicos deteriorados. La aplicación de estas técnicas de vanguardia es algo que, como apunté en páginas anteriores, se considera como una opción posible en los documentos deontológicos internacionales de la restauración (Carta de Cracovia), siempre que se demuestre una eficacia validada por datos científicos y garantizada por la experiencia en piezas reales.

La alternativa es optar por hacer uso de una herramienta como el Láser. La restauración con láser en metales arqueológicos se puede considerar una técnica innovadora en fase de experimentación que presenta algunas ventajas para la solución de ciertos problemas de deterioro, frente a las tradicionales técnicas de limpieza, pero que por sí sola tampoco puede resolver al completo una intervención eficaz en este tipo de piezas. En este sentido, debe de hablarse más de complementación que de suplantación de estos métodos mecánicos. El Láser es capaz de eliminar las concreciones y productos de corrosión, depositados en una pieza de metal tras años de deterioro, y hacerlo de forma selectiva recuperando en cierta manera la forma original que aún queda del objeto, sin falsearla o deteriorarla.

La ablación es el principal fenómeno por el cual limpia el láser (COOPER 1998: 39-56). Éste es un término que designa una serie de procesos físico-químicos que alteran el material y engloban fenómenos de vaporización, desorción, *sputtering* (recubrimientos de una superficie), eyección, *etching* (ataque químico), *spallation* (conversión explosiva de energía térmica en energía cinética), daño, generación de plasma, emisión inducida y *blow-off* (explosiones), dependiendo de la energía de la luz Láser. Estos fenómenos no se suelen dar de forma aislada sino que en muchos casos se producen cooperativamente y no es raro que se produzcan varios de ellos simultáneamente, aunque la ablación no implica necesariamente que se den todos en conjunto.

Esta valoración de la ablación Láser se puede resumir (CHAMÓN; BARRIO y CRIADO 2008: 267) en tres fenómenos que se darán en función de la energía del láser absorbida por el objeto irradiado:

- 1.- Alta energía: Vaporización rápida e ionización.
- 2.- Media energía: *Spallation*.
- 3.- Baja energía: Tensiones de dilatación y contracción.

Si la energía es suficientemente alta, la materia se eliminará en forma de iones. El propio sólido pasará de forma rápida e instantánea a estado gas ionizado (plasma) produciéndose una vaporización de la corrosión a retirar. A este resultado se le podría denominar limpieza de ablación.

Si la energía absorbida está por debajo del umbral de vaporización del sólido irradiado, podemos encontrarlos con el fenómeno de *Spallation*. La energía recibida es absorbida por el sólido de forma puntual. Al disipar esta energía recibida por el láser el sólido se calentará de forma instantánea llegando a formar una pequeña piscina del sólido microfundido. La pérdida de material entonces puede pasar por vaporización (equilibrio entre sólido-líquido) de la superficie fundida. Al seguir irradiando la piscina de microfundido generaremos un exceso de energía dentro del sistema que causará que la piscina de fundido supercalentado sufra fluctuaciones en la densidad del fundido. Para acomodarse a estas fluctuaciones se formarán diminutos defectos en forma de burbujas de vapor en el seno del medio uniforme. Una vez formados podrán crecer rápidamente por coalescencia o bien se colapsará sobre sí misma debido a la condensación del fundido en el borde del radio de la burbuja. Estas burbujas crecerán rápidamente en tamaño forzando la eyección del fundido con bastante energía cinética en partículas expelidas, resultando en una explosión de la fase. Esta conversión de calor en energía cinética es la verdadera responsable de la “eliminación” del material.

Si la energía absorbida es inferior al fenómeno de *spallation* se producen fenómenos fotomecánicos deseables junto con la absorción de la energía por la materia, como pueden ser proyecciones de cascarillas debido a fenómenos mecánicos de dilatación y contracción de regiones irradiadas o próximas, transformaciones químicas de la materia debido a la temperatura alcanzada, pirolisis, carbonización de la materia orgánica u ondas



Arriba. Fotografía del momento de aplicación del Láser sobre la hoja de cuchillo de la imagen anterior. Con atención en detalle puede verse la cascarilla que es eyectada por la acción del haz, generada por un mecanismo de efecto mecánico buscado en la restauración de estas piezas arqueológicas.

de choque acústico. En este caso podríamos denominar al fenómeno como limpieza mecánica. Las condiciones y parámetros tendentes hacia los regímenes de trabajo, bien de ablación o mecánico, han sido valoradas con detalle recientemente (CHAMÓN, 2010: 339-344).

Se ha de apuntar que la cantidad de energía absorbida depende en gran medida de estas condiciones: la materia irradiada y su naturaleza, textura y color. Esto da al empleo de la luz láser un grado de selectividad sobre unas características que es muy importante considerar en los metales arqueológicos, dada la variabilidad y heterogeneidad que éstos manifiestan, tanto en las capas de corrosión externa como en las superficies originales.

Todo esto hace, en un principio, ideal el uso de esta luz para eliminar suciedad o concreciones selectivamente de piezas arqueológicas que necesiten limpieza, sin introducir tensiones mecánicas externas que podrían llevar a ruptura de objetos frágiles o exfoliaciones de la superficie.

En definitiva es necesaria la comprensión en profundidad de los fenómenos que ocurren en la interacción de luz láser con los metales y sus óxidos, así como la sistematización de los protocolos de utilización para llegar a conseguir que el aparato de ablación de luz láser se imponga como un equipamiento necesario y útil en la tarea de restauración, y sus resultados sean perfectamente válidos.

Siendo concreto, el interés que esta aplicación del láser sobre metales arqueológicos tiene para todos los restauradores es porque su acción puede llegar a producir:

- 1) retirada de las concreciones de gran resistencia a la limpieza mecánica como el óxido de silicio, el cual apenas absorbe luz láser, permaneciendo casi inalterado por la irradiación. Puesto que las concreciones que atrapan generalmente en su interior a la partícula de cuarzo, si absorben suficiente energía para eliminarse, ello provoca un desprendimiento por eyección de la partícula de cuarzo.
- 2) ionización (volatiliza) de los hidróxidos y cloruros, que absorben gran cantidad de energía láser, sin generar rayados ni pequeñas áreas en compuestos más estables que no es necesario eliminar.
- 3) descomposición de los carbonatos por calentamiento térmico preservando al mismo tiempo la pátina en que se ha transformado la superficie original.

Al tratarse, por tanto, de un método en fase de experimentación sobre piezas reales, la utilización de la tecnología Láser sobre metales arqueológicos puede y debe concretarse haciendo las consideraciones necesarias sobre los siguientes aspectos:

- a) El tipo de equipo Láser elegido: en el mercado existen gran variedad de láseres (Nd:YAG, CO₂, TEA, además de su segundo y tercer armónico, Er:YAG, excímeros, etc.), y dispositivos para modificar la forma del pulso láser (*Q-Switch*, *Short free running*, *Free running*, etc.). Conocer la versatilidad de ellos, la adecuación de cada tipo al trabajo sobre metales arqueológicos, y sus limitaciones en la aplicación sobre estos materiales tan singulares, son aspectos de gran importancia cuando se inicia el trabajo con esta nueva técnica en el tratamiento de restauración de estos bienes patrimoniales. En este sentido, he de indicar que se ha escrito sobre qué tipo de láser resulta óptimo para la limpieza de metales (KOH y SÁRADY 2003) y se concreta que el más idóneo es el modo *Q-Switch* con control en la duración de pulso. De todos modos, dada la amplia y heterogénea problemática de los metales de procedencia arqueológica, también otros equipos pueden ser útiles.
- b) La problemática de corrosión a eliminar con el Láser: al tratar de limpiar objetos de origen arqueológico, encontramos que cada objeto metálico presenta cierta singularidad, ya que el metal es muy activo y puede desarrollar muy diversas formas de corrosión, aun encontrándose en el mismo suelo y con condiciones similares durante cientos o miles de años. Esto lleva a estratigrafías de corrosión muy complejas de óxidos, sulfuros, carbonatos, hidróxidos, inclusiones de tierras, cloruros, que debemos conocer si queremos evaluar la eficiencia del Láser sobre estos productos de corrosión. Si bien hay que tener en cuenta, por supuesto, la naturaleza del objeto metálico a tratar, ya que un óxido de cobre poco tiene que ver con un óxido de hierro, aunque ambos sean clasificados como óxidos. Luego es necesario un estudio pormenorizado en los metales arqueológicos más comunes (hierro/acero, aleación base cobre, plomos, oro, plata y objetos compuestos por varios metales -láminas o capas de oro sobre cobre, de plata sobre cobre, estaño sobre cobre, etc.- evaluando la compleja problemática que presenta cada pieza conforme el sencillo esquema referido de CHITTY *et alii*. 2005.
- c) Los mecanismos de ablación (interacción láser-materia) que se pueden originar: de una forma simplista ya hemos indicado que la acción del láser se puede descomponer en dos componentes: la componente de onda mecánica y la componente térmica. La comprensión y la manipulación de la luz láser para ensalzar o incluso anular estas componentes serían los fundamentos de las bases para poder tener un control en la limpieza. Cada tipo de Láser disponible en el mercado, según la variedad referida más arriba, ofrece variaciones a tener en cuenta en su aplicación sobre metales antiguos.
- d) Evaluación de la superficie del objeto después del tratamiento: este aspecto es crucial para validar en esta fase experimental el grado de utilidad de esta técnica Láser aplicada sobre metales arqueológicos; así se ha venido haciendo con otros materiales como la piedra, donde se lleva muchos años trabajando y valorando resultados. El objeto/metal después de la irradiación con Láser habrá cambiado su superficie, ya sea por la eliminación de sus productos de corrosión como por la transformación de éstos en otros productos por el efecto térmico del láser. En este punto de interés también tiene cabida la evaluación del grado de éxito de la limpieza, la evaluación del color y textura de la superficie (componente estético), esto es de la pátina; resulta de gran trascendencia hacerlo cuando se trata de objetos de Patrimonio, pues en algunos casos pueden llegar a ser exhibidos al público en los museos. Asimismo, debemos de tener en cuenta la estabilidad química para preservar el objeto de posibles reactivaciones de la corrosión y por supuesto, evaluar cualquier daño que sufra el objeto y minimizarlo, incluso anularlo, haciendo limpiezas selectivas según la naturaleza del compuesto a eliminar. Por eso conviene adecuarse a los principios o criterios “éticos” de trabajo establecidos en la Normativa Internacional y que hemos apuntado más arriba.

Características del equipo Láser del SECYR

El láser utilizado en el SECYR es un Nd:YAG de 1064 nm trabajando en modo *Short Free Running* (SFR), modelo EOS 1000 de *Electronical Engineering*. Es un equipo muy versátil, ya que nuestro Lab. tiene necesidades de tratar con esta tecnología objetos arqueológicos de distinta composición: piedra, cerámicas, pintura mural, metales, hueso, etc. Por tanto, quizás otras configuraciones en la forma del pulso podrían resultar más adecuadas; sin embargo, he de decir que los resultados obtenidos con él han sido bastante positivos. Por otra parte, la capacidad de aplicación en diversos tipos de material y su menor costo económico, hacen de éste la opción más común en los talleres y laboratorios de restauración de Patrimonio Arqueológico.

El equipo Láser tiene los siguientes parámetros técnicos de configuración:

- λ : 1064 nm
- Duración del pulso: 60-120 μ s
- Energía por pulso: 50-1000 mJ (E)
- Frecuencia: 1-20 Hz (f)
- Spot: 1.5-6 mms (S)

La radiación se transmite por fibra óptica y se aplica al objeto a través de un manipulador fácilmente manejable, como si fuese un pequeño pincel. Un requisito imprescindible teniendo en cuenta las dimensiones tan pequeñas de muchas de las piezas restauradas hasta el momento, especialmente los objetos dorados medievales.

Está controlado por un panel que permite seleccionar energías, frecuencias, pulsos, etc. La relación de la energía y el spot nos ofrece la Fluencia de trabajo (F), esto es, la energía aplicada por unidad de área; un valor muy importante a conocer en cada momento por el restaurador y que será ajustado a la vista de los efectos que se produzcan una vez aplicado el Láser sobre el metal concreto.

La limpieza por Láser con ablación fotónica tiene la característica de ser inocua si el trabajo se realiza con las garantías de las condiciones de protocolo conocidas para el material sobre el que se aplica y están ajustadas a cada una de las piezas.

Llamaremos condiciones de alta energía a la siguiente configuración del Láser:

$$E = 0.8\text{J}; S = 10\text{mm}; F = 1 \text{ J/cm}^2 \text{ f} = 6\text{Hz}.$$

Llamaremos condiciones de baja energía a la configuración siguiente del Láser:

$$E = 0.2-0.4\text{J}; S = 10\text{mm}; F = 0.3-0.5 \text{ J/cm}^2 \text{ f} = 6\text{Hz}.$$

En algunos casos concretos se ha procedido a aplicar un pincel mojado en agua destilada sobre la superficie de la pieza (también es posible sumergir el metal en un contenedor de vidrio con agua), con la finalidad de aumentar la absorción del material y a la vez generar un enfriamiento parcial de calor generado por su acción. Al humectar la superficie el color siempre tiende a oscurecerse aumentando con ello la absorción del láser, lo que genera mayor actividad y efectividad en la limpieza. A este efecto se le ha venido denominando *Steam cleaning*.

Para la evaluación, inspección y comprobación de la acción del Láser en la limpieza de los objetos metálicos se ha realizado difracción de rayos X (DRX), microscopía óptica, IBA y microscopía electrónica de barrido (SEM con EDAX) cuando ha sido posible introducir la pieza o la muestra en sección en su contenedor de vacío.

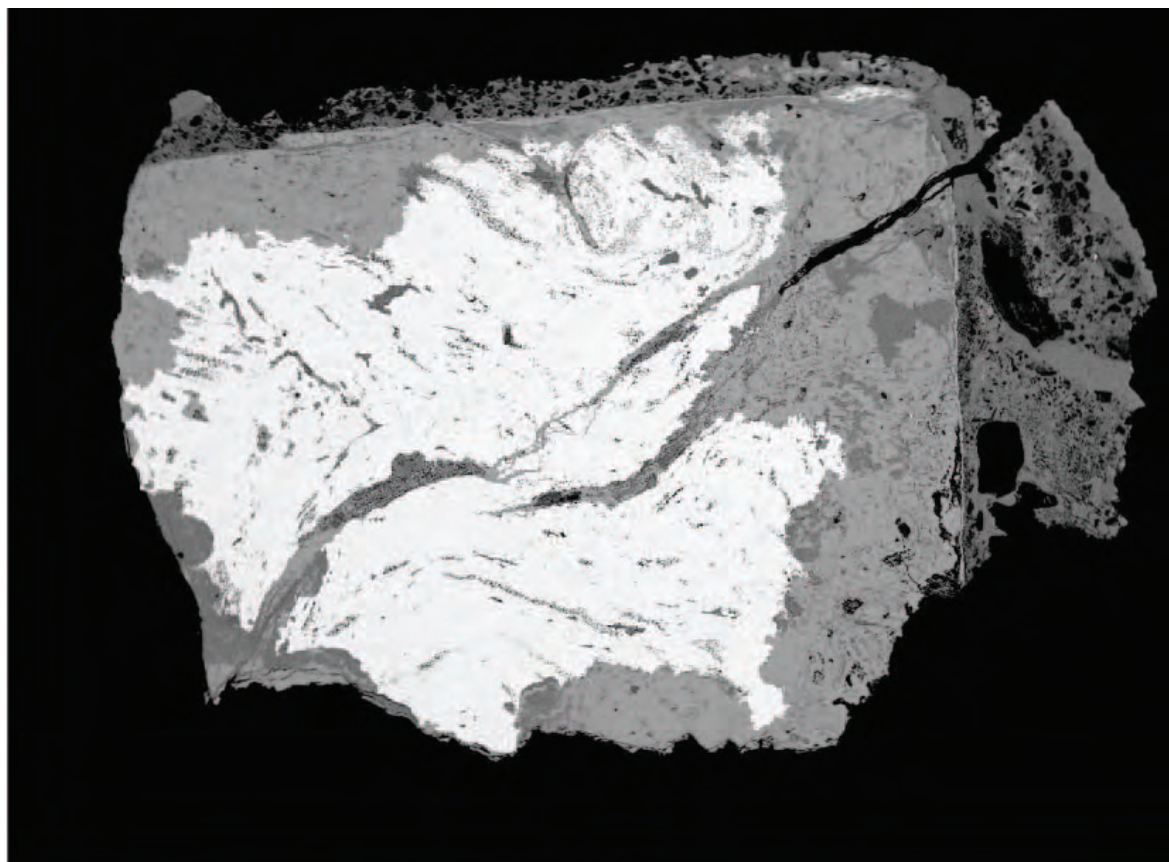
En el caso de la DRX o la MicroDRX, tiene una doble función, pues puede ser aplicada antes y después de la restauración del objeto; hemos acudido a ellas para valorar con precisión los productos de alteración que cubren las piezas que van a ser restauradas y los compuestos en que se ha transformado la superficie original de los metales después de la acción del láser. De todos modos, es posible que en determinados casos la integridad del objeto y la singularidad de éste no permita la toma de una mínima muestra de polvo. Entonces, si la muestra es policristalina, se puede colocar con precisión en el ángulo correcto para que el haz de rayos X interactúe correctamente, ofrezca un difractograma interpretable y asumible en concordancia con los problemas planteados. A esta técnica, que exige una notable pericia del técnico, la denominamos de muestra continua, y se debe valorar como una técnica NDT. Bien es verdad que los resultados tienen mayores limitaciones que en los obtenidos en la preparación de polvo, cuya fiabilidad es siempre muy alta. Pero sin duda, la utilización de DRX en muestra continua es la técnica ideal para el proceso de inspección final, pues podemos comprobar la estabilidad química de las especies transformadas sobre la superficie del objeto.

Restauración de objetos de base hierro

Las primeras experiencias en el SECYR se llevaron a cabo con piezas de hierro, en concreto una serie de clavos procedentes de la villa romana de El Saucedo, que nos fueron donados para la experimentación. Esta opción nos parece más ajustada a las necesidades reales de los metales arqueológicos que el uso de probetas, cuyo protocolo está normalizado en los Labs. En modo alguno es una desconsideración con esta práctica tan valiosa. En estas muestras de clavos pudimos observar con claridad en sección preparada para SEM cuál es el efecto del Láser sobre las distintas áreas de corrosión del clavo, y en qué momento debe ser abandonada la limpieza, esto es, cuando se ha conseguido eliminar la espesa y porosa capa exterior de productos de la alteración del hierro mezclados con tierras y granos de cuarzo (S + TM) y ha sido recuperada la capa densa de magnetita (DPL). Ésta constituye la superficie original y penetra hacia el interior del núcleo metálico (BARRIO *et al.* 2006).



Arriba. En esta imagen se muestra el equipo láser del SECYR (UAM) y el área de trabajo donde se realiza la restauración, con unas condiciones de seguridad apropiadas al riesgo que supone la utilización de esta técnica.



3mm

Arriba. Micrografía en electrones retrodispersados de una sección de un clavo romano de la villa de El Saucedo preparada para SEM después de actuar con el Láser en alguna de sus caras. Se distingue el núcleo metálico interno (M) rodeado por una capa densa de magnetita y otros compuestos (DPL), y sobre ella una espesa costra de productos de corrosión y tierras (TM+S). Las caras inferior e izquierda están limpias, recuperando la superficie original, mientras que la superior sólo se ha limpiado en parte y la cara derecha muestra al completo los productos de corrosión cubrientes.

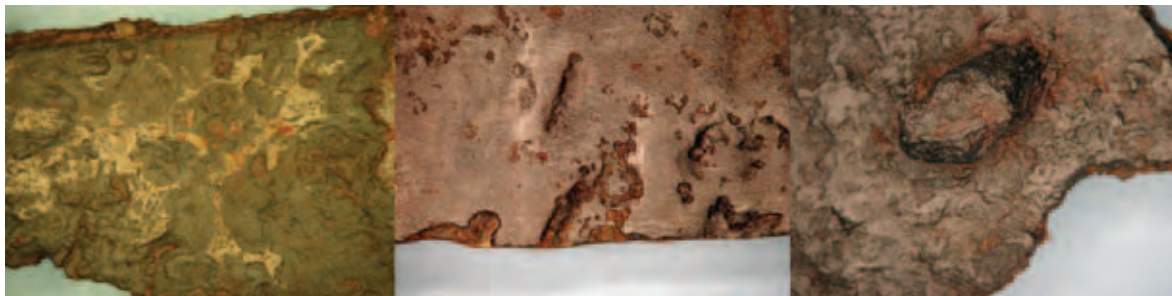
Otra experiencia interesante es la llevada a cabo sobre una hoja de cuchillo medieval procedente de Calatrava la Vieja, con el objetivo de poder comprobar el grado y calidad de recuperación de la superficie original, sin alteración ni modificación. Para ello dividimos una de sus caras en tres áreas y limpiamos cada una de ellas con una técnica distinta: microchorro de arena, microtorno y bisturí, y láser. La comparativa nos permite afirmar que la mayor fidelidad en la pátina original de magnetita se consigue mediante la aplicación del Láser, incluso liberando de toda la corrosión las zonas difíciles como el remache, mientras que el microabrasímetro, con una acción más agresiva, elimina parte de la magnetita dejando a la vista puntos del núcleo metálico y la limpieza con microtorno crea una textura demasiado regular y, en alguna medida, artificial.

Igualmente de interés puede ser la restauración de un mango de puñal biglobular romano con incrustaciones de hueso y de plata procedente del yacimiento hispanorromano de La Bienvenida (Almodóvar del Campo, Ciudad Real). Todos estos detalles decorativos permanecían ocultos bajo una potente capa de productos de corrosión del hierro, sobre la cual, antes del llegar al SECYR, ya se había intervenido mediante métodos mecánicos retirando la capa de tierras (TM) y algunos óxidos e hidróxidos, sin que con ello se hubiese puesto al descubierto ni la película original del hierro ni la rica decoración de éste en plata o marfil. Mecánicamente se había llegado hasta el límite sin arriesgar la seguridad de la pieza, pero sin obtener los resultados de restauración que se evidenciaban en la radiografía.

La limpieza láser según el método de intervención propuesto abajo, fue capaz de retirar las concreciones que ocultaban la decoración de hilos de plata sin dañarla. En este caso es posible que la capacidad de absorción de luz láser de la plata sea menor que la absorción de las concreciones.



Arriba. Superficie de la hoja del cuchillo medieval donde se observan las tres áreas en que se ha dividido una vez que se ha aplicado en ellas una técnica de limpieza distinta: microabrasímetro (izquierda), microtorno (centro), láser (derecha).
Abajo. Fotografía de microscopio estereoscópico con detalles comparativos-mismo orden de la imagen anterior- del grado de limpieza alcanzado y de la textura generada en la recuperación de la superficie original; el resultado más óptimo es el conseguido con el Láser, a la derecha.



La pieza, con la guía de la imagen visible de la placa de RX, se comenzó a limpiar por los frentes de la empuñadura con microtorno para acercarnos a la superficie original y próximos a ésta se continuó la restauración con láser, ya que se trataba de finas y frágiles películas de plata, que en algunos casos estaban semi-desprendidas del objeto. El trabajo se fue alternando con el uso del bisturí, que nos ayudaba a retirar la costra microfundida sobre la magnetita original. El efecto de la ablación puso al descubierto de manera espléndida el bello nielado con que se habían decorado los frentes de la empuñadura de este arma romana.

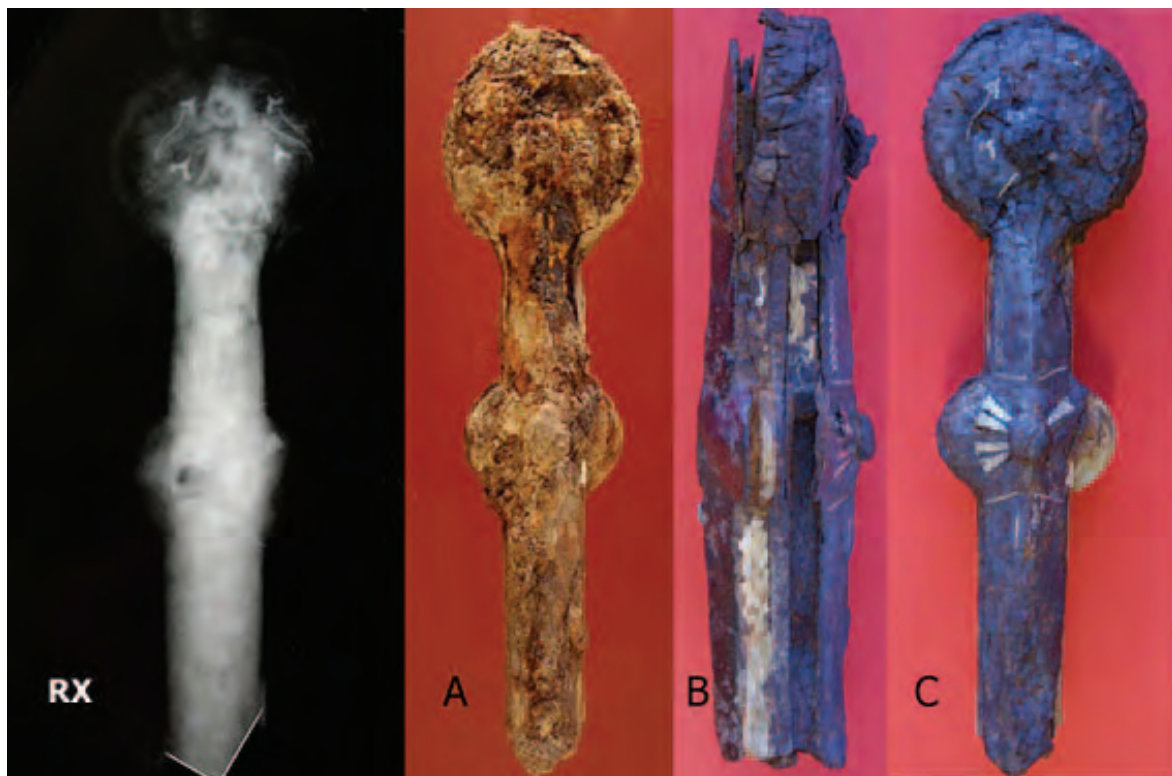
Asimismo, la eliminación de la costra de corrosión de hierro de los laterales de la empuñadura, puso al descubierto una excepcional decoración de chapado de marfil. Y además se pudo hacer sin causar ningún daño térmico ni rayado a este material orgánico, que tan difícil resulta de recuperar cuando se encuentra oculto por productos de la corrosión metálica amalgamados con los silicatos del contendor geológico del suelo (S).

Sobre esta misma limpieza de productos de corrosión del hierro depositados sobre marfil, contamos con otra experiencia interesante: la restauración de un pequeño cuchillo tipo *Simancas*, procedente de la villa tardorromana de Veranes. También era una pieza con una alteración muy fuerte, tanto de la hoja de hierro como de la vaina de bronce, pero que mantenía una empuñadura excelente de marfil torneado, sobre la que había un potente paquete de productos de corrosión del hierro amalgamados con tierras. El temor a rayar la superficie blanda del marfil nos decantó por la aplicación del Láser con parámetros de baja energía, potenciando el efecto térmico, lo que hizo posible eliminar estos depósitos cubrientes de corrosión (no así la tinción producida por los óxidos de la espiga interna) y recuperar una empuñadura de gran belleza y fragilidad.

Valorando metodológicamente la intervención en objetos de hierro, la limpieza con Láser empieza irradiándose su superficie (S y TM) produciendo la eliminación de los carbonatos y sulfuros por fotoablación, y las partículas de silicio y concreciones por choque térmico. Pero a medida que progresamos en la limpieza y llegamos a zonas ricas en óxido-hidróxidos de hierro del TM, la acción del Láser induce entonces la formación de pelí-



Arriba. Fotografía macro del mango de puñal del yacimiento romano de La Bienvenida (Almodóvar del Campo, Ciudad Real), con detalle de la limpieza con Láser de las aplicaciones de plata, recuperadas en perfecto estado, que se ocultaban bajo la corrosión de productos del hierro.



Arriba. Composición de varias vistas de la pieza de la imagen anterior: RX) imagen visible de la radiografía de la estructura interna donde se aprecian los nielados de plata ocultos bajo la corrosión. (Imagen del IPCE, Laboratorio de Análisis Físicos). A) estado de conservación inicial al llegar al SECYR. B) perfil después de la restauración con Láser, dejando limpias las láminas de hueso de los laterales de la empuñadura. C) vista frontal después de la restauración, con recuperación de todos los detalles decorativos en plata intactos y de la superficie de hierro que se ha transformado en compuestos minerales estables (magnetita).

culas de óxidos muy estables tipo espinela (análisis de microDRX) de unas pocas micras de espesor. La capacidad de absorción de la luz láser de estas especies es baja y el grado de efectividad de la limpieza disminuye enormemente, por lo que se debe retirar esta fina capa de espinelas mediante limpieza mecánica. En muchos

Abajo a la izquierda. Detalle del mango de marfil del cuchillo tipo *Simancas* procedente de la villa tardoantigua de Veranes (Gijón). En esta composición se recoge el estado antes [A] y después de la restauración [B], ya retirados los depósitos deformantes de corrosión del hierro y tierras; la tinción del marfil procede sobre todo de los óxidos de hierro de la espiga interna de la hoja en la que se engasta el mango.

A la derecha. Imagen final del cuchillo completo tipo *Simancas* procedente de la villa tardoantigua de Veranes (Gijón); obsérvese la pérdida casi completa de la hoja de hierro.



casos un simple cepillado con un cepillo de pelo corto es suficiente para retirarla, pero también da buen resultado el uso de bisturí que además puede rebajar la zona de TM reduciendo el tiempo de limpieza. Si la DPL está formada principalmente por gohetita el tratamiento Láser transformará ésta en una capa de unas micras de espesor de magnetita/espinela de hierro, lo cual ofrece un aspecto estético muy aceptable y a la vez mejorará su comportamiento frente a la corrosión en el futuro pues los compuestos tipo espinela son poco permeables al oxígeno, y por ende muy estables. Sólo resta aplicar una capa de protección a la superficie para generar unas mejores condiciones de conservación preventiva en estas piezas.

En definitiva, esta experiencia positiva en la restauración de objetos de hierro que llevan embutidos metales preciosos o chapados de materia orgánica (hueso, marfil, asta, etc.), nos hace poder recomendar la limpieza con Láser para objetos de similares características, donde resulta imposible por medios tradicionales descubrir y restaurar sin riesgos la riqueza extraordinaria del trabajo efectuado en estas piezas, especialmente de armamento, con decoraciones de marfil o aplicaciones embutidas en metales nobles.

En la tabla que acompañamos se recogen los análisis de MicroDRX de un conjunto de piezas de hierro intervenidas con Láser en el SECYR, que validan los resultados obtenidos con esta técnica.

Pieza	Corrosión	Láser	Espinelas encontradas después del láser
Cuchillo romano Villa Pañuelo	Calcita Goetita Silicato de magnesio y aluminio	Magnetita Wustita Macaulyita (silicato de hierro)	Fe_3O_4
Clavos romanos Villa de Saucedo	Calcita Cuarzo Goetita Magnetita	Magnetita Wustita	Fe_3O_4
Mango cuchillo Calatrava la Vieja	Calcita Sulfuro de cobre Cobre	Cuprita Magnetita	Fe_3O_4
Hoja Cuchillo Calatrava la Vieja	Fosfato de hierro Jarosita (sulfato de hierro)	Magnesoferrita Hematita Carburo de silicio	MgFe_2O_4
<i>Soliferrum</i> ibérico	Goetita	Goetita Jacobsita	$(\text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe})\text{MgFeO}_4$

Restauración de objetos de base cobre

El caso que presento es una mano de bronce de escala 1:1, aparecida en 2002 en el foro romano del yacimiento arqueológico de Valeria (Cuenca); el lugar del hallazgo está contextualizado en el siglo I d.C. Se trata de la mano izquierda que porta un cilindro; éste es una pieza aparte de la mano, unida por un tosco bloque de plomo (BARRIO *et al.* 2009). La utilización del Láser en su restauración es un claro ejemplo de la buena complementación del Láser con otras técnicas de restauración. Los estudios analíticos por IBA y los metalográficos de una pequeña rebaba de la mano mediante SEM-EDAX revelaron una estructura típica de bronce de colada donde se aprecian claramente las microsegregaciones de plomo y estaño debido a la baja solubilidad de estos metales en el cobre durante la solidificación. La mano presentaba un núcleo metálico muy bien conservado. En su superficie encontramos la corrosión típica de objetos de bronce arqueológico consistente en una gruesa capa de productos de alteración y concreciones del suelo. Bajo ella una pátina continua y homogénea de óxidos de cobre (tenorita). En algunos puntos localizados se apreciaban ampollas de corrosión y cloruros.

Por otro lado, el plomo estaba profundamente afectado por la corrosión, con una degradación formada de carbonatos. Se realizó DRX de las concreciones desprendidas durante la limpieza, tanto de la mano como del plomo que rodeaba la rienda. Los resultados se muestran en la siguiente tabla:



Arriba. Estado inicial del fragmento de escultura romana de bronce plomado procedente de la ciudad de Valeria [Cuenca], está cubierta por una potente capa de productos de corrosión, tierras y carbonatos, pero con áreas donde se aprecia la excelente pátina de la superficie original.

Zona	Fórmula	Componente
Corrosión superficial de la mano	SiO_2	Quarzo
	Pb CO_3	Cerusita
	$(\text{Mg}_{0.03} \text{Ca}_{0.97}) \text{CO}_3$	Calcita
	$(\text{Ca}, \text{Mg}) \text{SiO}_4$	Monticellita
Corrosión superficial del plomo	Pb CO_3	Cerusita
	SiO_2	Quarzo
	$\text{Pb}_2 (\text{Mn}, \text{Mg}) \text{Fe}_{16} \text{O}_{27}$	Lindqvistite
	$\text{Ca}_2 (\text{Mg}, \text{Fe} + 2) \text{Si}_8 \text{O}_{22} (\text{O H})_2$	Actinolita

Inicialmente, la mejor opción para la limpieza fue utilizar una espátula de ultrasonido, un método rápido y eficaz, debido al excelente estado de conservación del núcleo metálico del objeto y por la naturaleza de las concreciones constituidas principalmente por carbonatos y silicatos (TM), bastante duros.

Esta técnica funcionó bien en la limpieza de la superficie de la mano, pero no se podía acceder bien a los detalles como las uñas o las arrugas de los dedos y además, con el bisturí era fácil rayar la excelente pátina. La solución fue utilizar el Láser en las últimas etapas de la limpieza para retirar la corrosión depositada en las fisuras, ángulos, masa de plomo o detalles de la mano, pues en nuestras primeras pruebas en objetos de base cobre su aplicación sobre productos de corrosión espesos hacía que estos se endurecieran mucho, dificultando su eliminación con esta técnica. La fluencia utilizada fue de 5.6 J/cm^2 y 3 hercios para retirar las inclusiones de tierras. También resultó eficaz para tratar los focos de cloruros con valores de 0.4 J/cm^2 y 10 Hz.



Arriba. Imagen del estado final de la limpieza de los dedos y del anillo donde la aplicación del Láser ha hecho posible la óptima recuperación de todos los detalles de los dedos: uñas, pliegues, articulaciones de nudillos, anillo, arrugas, etc.

El haz del Láser pudo acceder, así mismo, a los poros y cavernas de la superficie de la cerusita que serían inaccesibles con tratamientos mecánicos trabajando para limpiar el carbonato de plomo con parámetros 3 J/cm^2 y 6 Hz .

El resultado de la limpieza con el Láser de los óxidos y tierras deformantes sobre la pátina no ofrece el mismo acabado de textura lisa y pulida que cuando se opera manualmente, aunque la eliminación ha sido exitosa, pues los análisis de DRX nos indican que se trata de los mismos compuestos de cobre (cuprita y tenorita). Para generar este acabado se repasa la superficie mecánicamente con una microtorno y fresa de algodón.

En conclusión, la aplicación del láser en la restauración de la mano de bronce fue efectiva en el acabado, retoque o limpieza final. El protocolo de limpieza elegido no ha dañado la superficie original ni tampoco los delicados detalles de su manufactura, consistiendo en la combinación del aparato ultrasónico para limpiar la superficie, y el láser para limpiar los detalles como las uñas, arrugas, rienda o zonas de difícil acceso, así como algún pequeño foco de cloruros.

El segundo ejemplo para comentar es el resultado de la restauración de un conjunto amplio de pequeños objetos dorados medievales (botones, apliques estrellados, placas de cinturón, hebillas, etc.), sobre alma de base cobre casi puro, procedentes de la ciudad andalusí de *Qalat Rabah* (Calatrava la Vieja, Ciudad Real), cuya fechación se extiende desde el siglo XII al XIV. Han sido realizados en la misma ciudad por artesanos locales mediante una técnica de dorado al fuego con amalgama de mercurio, que responden a la gran base tecnológica de tradición islámica llegada a la Península Ibérica (Al-Ándalus) desde comienzos de la conquista.

La problemática de corrosión de estos objetos es muy compleja, como se ha podido detallar con precisión mediante numerosos estudios arqueométricos con técnicas de SEM, RX, DRX e IBA (BARRIO *et alii* 2004; BARRIO *et alii*. 2005; CHAMÓN *et alii*. 2007; BARRIO y CHAMÓN 2008, CHAMÓN 2010).

Aunque se carecía de precedentes en restauración de dorados al fuego con amalgamada de mercurio (esta técnica genera películas de apenas unas micras de espesor), elegimos esta opción del Láser como una posibilidad que podía resolver problemas de restauración en nuestras piezas que la limpieza manual con bisturí, mecánica o con espátula de ultrasonido no solventaba. Los objetivos fueron: eliminar la corrosión desarrollada sobre

la película sin dañarla o perderla, facilitar la limpieza de las zonas de difícil acceso y conseguir la eyección de la capa de corrosión completa depositada sobre el dorado.

Acomodar los parámetros a las necesidades concretas de la pieza dorada es un requisito imprescindible para trabajar con Láser, dada la heterogeneidad que manifiestan en su estado de conservación las capas de dorado, en ocasiones sólo sustentadas en focos de cloruros. Incluso dentro de la misma pieza, los productos de deterioro y el dorado subyacente pueden ser distintos de unas áreas a otras de la superficie. Una vez más, el estado de conservación de la pieza ha sido determinante en el uso de esta técnica de limpieza; un buen núcleo metálico, regularidad en el espesor de la capa de oro, poca presencia de sales y una buena técnica de fabricación, son factores que apoyan el éxito de la limpieza con láser, como también, sin duda, el de otras técnicas.

La aplicación del Láser se ha realizado previa prueba en un área mínima, estudiando los resultados mediante microscopía óptica y excepcionalmente electrónica. Si éstos no han sido positivos habiendo variado los parámetros a posiciones mínimas, se abandona el uso de esta técnica en ese objeto dorado concreto. Siempre se ha realizado esta limpieza aplicando bajas energías y pulsando una sola vez en cada área tratada (no más de un 1 Hz), variando los parámetros para potenciar el efecto mecánico a fin de que eyecte la costra resistente de productos de corrosión del cobre y no se funda sobre la película dorada; si esta acción es efectiva, la calidad de la limpieza es mejor que con ninguna otra técnica, pues no se produce el rayado típico de la acción mecánica. No obstante, cuando llegamos a la zona de la interfase corrosión-lámina dorada corremos el riesgo de que la limpieza térmica ocasione daño en el punto del dorado; por ello es necesario inspeccionar permanentemente con apoyo óptico la acción del Láser y validar, si es posible, mediante SEM los resultados obtenidos.

También conocemos el buen resultado que ofrece la ablación en la eliminación de los focos de cloruros activos que emergen entre las áreas de dorado; el conocimiento preciso de la transformación de estos compuestos con sales y su estabilidad en el futuro es un aspecto que precisa mayor investigación por nuestro Grupo.

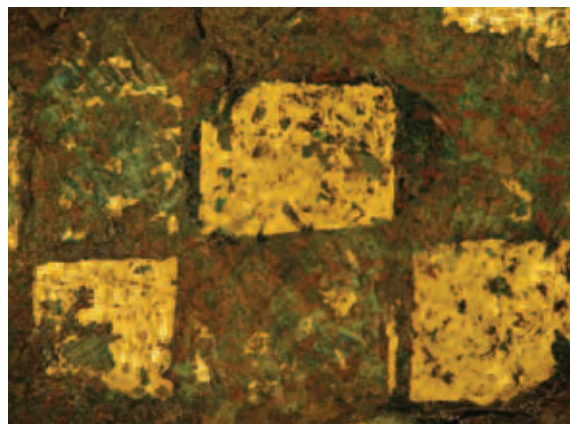
Conclusiones

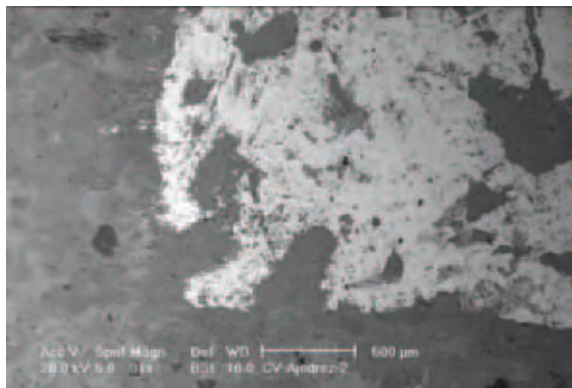
Como se ha puesto de relieve en estas páginas, el grupo de trabajo e investigación del SECYR de la UAM ha obtenido resultados positivos en la limpieza y restauración de metales arqueológicos mediante el uso de técnica Láser, en complementación con otras técnicas de trabajo habituales en restauración: espátula ultrasónica, mecánica-manual, química suave, etc. La articulación de cada una de estas técnicas con el Láser requiere la acción atenta y experimentada de un restaurador, para comprobar en cada momento la prioridad de uno de los sistemas frente a otros, adecuando las restauraciones a los criterios deontológicos internacionales. Asimismo, esta herramienta permite un control y selectividad permanente a fin de ajustarse a las necesidades de cada pieza.

Por otro lado, los resultados sobre cada tipo de metal son bastante distintos. El equipo Láser SFR Nd:YAG a 1064nm usado funciona mejor en hierro que en bronce; en hierros posee una componente térmica que eli-

Abajo a la izquierda. Intervención con Láser en una placa cruciforme dorada con motivos ajedrezados procedente de la ciudad islámica de *Galat Rabah* (Calatrava la Vieja, Ciudad Real).

A la derecha. Fotografía macro de la pieza anterior con detalle del acabado de la limpieza con Láser, con recuperación de grandes áreas de dorado en los motivos ajedrezados.





Arriba. Micrografía de electrones retrodispersados de SEM de un área de la placa cruciforme donde se aprecia el perfecto acabado del Láser en uno de los ajedrezados dorados, sin que se existan microfusiones de borde, arañazos o los rayados propios de la limpieza mecánica en la superficie blanda de la capa dorada.

mina los carbonatos y óxidos de hierro por deshidratación sin producir fracturas ni falsear la forma de la película original, creando una capa de magnetita muy fina y estable, con un componente estético muy positivo para objetos patrimoniales.

Este Láser aplicado en bronce elimina, aunque con lentitud, los carbonatos, óxidos y cloruros, aunque tiene muchas dificultades con las corrosiones muy deformantes, llegando a un punto donde no absorbe más cantidad de láser. También posee una componente térmica que induce la formación de tenorita, (el óxido de cobre con menor cantidad de oxígeno y por ello más estable), pero el color final del objeto no es el acostumbrado de la limpieza de las pátinas de bronce por medios mecánicos (efecto pulido); ello genera algunas reservas en consonancia con los criterios de restauración de bronce imperantes a nivel internacional.

En cuanto a su acción en piezas doradas sobre base cobre también llega a eliminar las capas resistentes de silicatos, carbonatos de calcio y cloruros de cobre; sin embargo, es menos efectivo con las potentes de cuprita depositadas directamente sobre la película de dorado. El control de los parámetros debe ser muy exhaustivo, objeto a objeto, para evitar las microfusiones del oro y con ello la pérdida de la película original de estas piezas. No obstante contamos con resultados excelentes en la restauración de algunas piezas.

En conclusión, aunque siguen quedando pendientes muchos aspectos que investigar para la mayor optimización de la herramienta Láser, podemos afirmar que esta técnica de innovación, en complementación con las ya conocidas, resulta efectiva para abordar la restauración de piezas metálicas de Patrimonio Arqueológico; los antecedentes y resultados previos nos indican que este es el camino a seguir.

Bibliografía

- ABRAHAM, M. H.; GRIME, G. W.; MARSH, M. A. y NORTHOVER, J. P. (2001): "The study of thick corrosion layer on archaeological metals using controlled laser ablation in conjunction with an external beam microprobe" *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 181: 688-692.
- ASMUS, J. F. (1978): "Light cleaning: Laser technology for surface preparation in the Arts" *Technological Conservation* 3:14-18.
- BARRIO, J.; CAMPANELLA, L.; FERRETTI, M.; PARDO, A. y RETUERCE, M. (2004): "Objects from the ancient site of Qalat Rabah (Calatrava la Vieja): a case study on the characterization and conservation of Islamic gilded bronzes from Spain" *Proceedings of Metal 2004*, ICOM-CC, National Museum of Australia, Canberra, Octubre 2004: 173-184.
- BARRIO, J.; CLIMENT, A.; ENGUITA, O.; PARDO, A. I.; ARROYO, M.; MIGLIORI, A. y FERRETTI, M. (2005a): "Aplicación de la técnica de haces de iones (IBA) en la investigación para la conservación de los dorados medievales islámicos de Qalat Rabah (Calatrava la Vieja, Ciudad Real). *Actas del II Congreso Internacional Conservación e Investigación del GEIIC*. Barcelona:21-32.
- BARRIO, J.; PARDO, A. I.; ARROYO, M.; y CHAMÓN J. (2005b): "Arqueometría del deterioro de objetos de hierro de procedencia subacuática y propuesta de aplicación de nuevas tecnologías para su restauración." *Rev. Avances de Arqueometría 2005, Proceedings VI Congreso de Arqueometría Ibérica*. 2005. Girona: 123-130.
- BARRIO, J.; ARROYO, M.; CHAMÓN, J. A. I.; PARDO, A. I. y CRIADO, A. (2006): "Laser cleaning of archaeological metal objects" en *Heritage, Weathering and Conservation*. Ed. Taylor & Francis Group, London, 2006 Vol II, 699-707.
- BARRIO, J.; CHAMÓN, J.; CATALÁN, E. y FUENTES, A. (2009): "Restauración, conservación y examen de una mano de bronce procedente de una estaura de la ciudad romana de Valeria (Cuenca)", en J. Barrio y E. Cano (eds.) *Actas del Congreso de Conservación y Restauración del Patrimonio Metálico MetalEspaña08, Serie: Tecnología y Conservación del patrimonio Arqueológico III*, Ed. UAM/CSIC, Madrid: 161-166.
- BARRIO, J. y CHAMÓN, J. (eds.) (2008): "Proyecto Dorados. Tecnología, conservación y restauración de los metales dorados medievales". Serie: *Tecnología y Conservación del Patrimonio Arqueológico II*, UAM, Madrid.
- BARRIO, J.; PARDO, A. I.; CHAMÓN, J.; ARROYO, M.; CATALÁN, E. y MARTÍNEZ, M. I. (2008): "Procesos de conservación y restauración", en BARRIO, J. y CHAMÓN, J. (eds.) *Proyecto Dorados. Tecnología, conservación y restauración de los metales dorados medievales*. Cap. 5. Serie: *Tecnología y Conservación del Patrimonio Arqueológico II*, UAM, Madrid: 145-168.
- COOPER, M. (1998): *Laser cleaning in conservation, an introduction*. Ed- Butterworth-Heinemann. Oxford.
- CHAMÓN FERNÁNDEZ, J. (2010): *Arqueometría, conservación y restauración de los metales dorados medievales*. Tesis Doctoral. UCM. Facultad de Ciencias Químicas, Dpto. de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica.

CHAMÓN, J.; BARRIO, J.; ARROYO, M.; PARDO, A. I. y CATALÁN, E. (2007): "Nd:YAG laser cleaning of heavily corroded archaeological iron objects and evaluation of its effects" Congreso LACONA VII. Madrid: 297-302.

CHAMÓN, J.; BARRIO, J.; Y CRIADO, A. (2008): "El láser de ablación como herramienta de limpieza en el Patrimonio Arqueológico" *Anales de Química*, 2008, 104 (4):265-269-CHAMÓN, J.; CATALÁN, E.; MARTINEZ, M.I. y PARDO, A.I. (2010) : "Resultados de la limpieza láser en Patrimonio Arqueológico Metálico", *Actas del VI Taller de Procesado de Materiales con Láser*. PHOTONICS 2010. Valencia, Mayo, 107-112.

CHITTY, W.J.; DILLMANN, P.; L'HOSTIS, V. y LOMBARD, C. (2005): "Long-term corrosion resistance of metallic reinforcements in concrete. A study of corrosion mechanisms based on archaeological artefacts" *Corrosion Science* 47, 1555-1581.

DEBLIN, J.; YI, L. y MIN, G. (1991): "Research with pulse laser to remove the rust on bronze" *Proceedings of the EEC China workshop on preservation of cultural heritage*, Xian Shaanxi, China 1991: 102-109.

DICKMANN, K.; HILDENHAGEN, J. & STUDER, J. (2001): "Laser removal of corroded layers from archaeological ironwork". In LACONA IV: 71-74. Paris: ICOMOS- France.

DICKMANN, K.; HILDENHAGEN, J.; STUDER, J. y MUSH E. (2005): "Archeological ironwork: removal corrosion layers by Nd:YAG laser" in LACONA V: 34-39, Berlin.

KEARS, A.; FISCHER, C.; WATKINS, K. G.; GLASMACHER, M.; STEEN, WM.; KEYRANDISH, H. y BROWN, A. (1997): "Removal of copper oxide from copper surfaces using Q-switched Nd:YAG radiation at 1064nm, 532nm, 266nm". *Proceedings of Europto 97*, SPIEE: 3097-45.

KEARS, A.; FISCHER, C.; WATKINS, K. G. *et al* (1998): "laser removal of oxides from a copper substrate using Q-switched Nd:YAG radiation at 1064 nm 532 nm 266 nm" *Applied surface science* vol 127-129: 773-780

KOH, Y. y SÁRADY, I. (2003): "Cleaning of corroded iron artefacts using pulsed TEA CO₂ and Nd:YAG-laser", *Journal of Cultural Heritage* 4, 129-133.

KOH, Y. S. (2006): *Laser cleaning as a conservation technique for corroded metal artefacts*. Doctoral Thesis, Lulea University of Technology, Lulea Sweden.

KORENBERG, C.; BALDWIN, A. y POULI, P. (2007): "Investigating the laser cleaning of archaeological copper-alloys using different laser systems" LACONA VII, Madrid: 221-226.

MATTEINI, M.; LALLI, C.; TOSINI, I.; GUISTI, A. y SIANO, S. (2003): "Laser and chemical cleaning tests for conservation of the Porta del Paradiso by Lorenzo Ghiberti" *Journal of Cultural Heritage* 4 (2003) 147-151.

PASQUINUCCI, M. *et alii*. (2001): "Studi sui manufatti metallici di provenienza archeologica", *Tecniche e sistemi laser per il restauro dei beni culturali*, Ed. Nardini, Firenze, 71-104.

PINI, R.; SIANO, S.; SALIMBENI, R.; PASQUINUCCI, M. y MICCIO, M. (2000): "Tests of laser cleaning on archaeological metal artefacts" *Journal of Cultural Heritage*, 1 (2000): 129-137.

SALIMBENI, R.; PINI, R. y SIANO, S. (2003): "A variable pulse width Nd:YAG laser for conservation" *Journal of Cultural Heritage*, 4, 72-76.

SIANO, S.; SALIMBENI, R.; PINI, R.; GIUSTI, A. y MATTEINI, M. (2003): "Laser cleaning methodology for the preservation of the Porta del Paradiso by Lorenzo Ghiberti" *Journal of Cultural Heritage* 4 140-146.

Notas

1 Las investigaciones que han dado lugar a este trabajo se están llevando a cabo dentro del Proyecto i + D "Aplicación de Tecnologías Láser para la conservación y restauración de los metales arqueológicos" (HAR2008-5175/HIST) financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación del Gobierno de España. Investigador Principal: Profesor Joaquín Barrio Martín. UAM.

Mostrar mi agradecimiento a todos los componentes del Grupo de Investigación del SECYR en la UAM, -J. CHAMÓN, E. CATALÁN, A. I. PARDO y M. ARROYO-, pues estas líneas son fruto de la aportación de todos ellos.

2 Todas las imágenes y figuras que se presentan en este trabajo han estado realizadas en el SECYR (UAM), y corresponden a los proyectos de I + D que se han realizado bajo mi dirección.



Arriba. Modelos 3D de nube de puntos en color del Museo Marítimo de Barcelona. Fotografía: Laboratorio de Modelización Virtual de la Ciudad, LMVC.